

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2002年10月28日
Date of Application:

出願番号 特願2002-313159
Application Number:
[ST. 10/C]: [JP 2002-313159]

出願人 東海ゴム工業株式会社
Applicant(s):

2003年 8月25日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫

出証番号 出証特2003-3069367

【書類名】 特許願

【整理番号】 TK14-49

【提出日】 平成14年10月28日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 F16L 11/04

【発明者】

 【住所又は居所】 愛知県小牧市東三丁目 1 番地 東海ゴム工業株式会社内

 【氏名】 岡戸 芳男

【発明者】

 【住所又は居所】 愛知県小牧市東三丁目 1 番地 東海ゴム工業株式会社内

 【氏名】 篠原 英樹

【特許出願人】

 【識別番号】 000219602

 【氏名又は名称】 東海ゴム工業株式会社

【代理人】

 【識別番号】 100079382

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 西藤 征彦

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 026767

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

 【物件名】 明細書 1

 【物件名】 図面 1

 【物件名】 要約書 1

 【包括委任状番号】 9713251

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 燃料用ホース

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 下記の (A) を用いて形成された最内層と、その外周に形成されたフッ素樹脂層との積層構造を有することを特徴とする燃料用ホース。

(A) 分子骨格中にアクリロニトリルから誘導される骨格を有するアクリルゴム。

【請求項 2】 上記 (A) に示すアクリルゴムのアクリロニトリル含有量が 15～30 重量%の範囲に設定されている請求項 1 記載の燃料用ホース。

【請求項 3】 上記 (A) に示すアクリルゴム中に、1,8-ジアザビシクロ (5,4,0) ウンデセン-7 塩を含有する請求項 1 または 2 記載の燃料用ホース。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、自動車等の燃料〔ガソリン、アルコール混合ガソリン（ガソホール）、アルコール、水素、軽油、ジメチルエーテル、LPG、CNG等〕の輸送等に用いられる燃料用ホースに関するものである。

【0002】

【従来の技術】

世界的な環境意識の高まりから、自動車用燃料系ホース等からの炭化水素蒸散量の規制が強化されてきており、なかでも米国ではかなり厳しい蒸散規制が法制化されている。このような状況の中で、炭化水素蒸散量の規制に対応するため、ゴム層、樹脂層、補強糸層等が積層された多層構造をとる燃料用ホースが各種提案されており、また、それらホースの最内層には、耐燃料油性に優れることから、通常、ポリアミド樹脂、アクリロニトリル-ブタジエンゴム (NBR)、ニトリル・塩化ビニルゴム (NBR・PVC)、フッ素樹脂等の材料が用いられる。

【0003】

しかしながら、ポリアミド樹脂は、燃料用途で重要特性である耐サワー性（ガ

ソリンが酸化されて生成するサワーガソリンに対する耐性)に劣るという問題がある。また、NBRも同様に耐サワー性に劣る。さらに、NBR・PVCは、環境負荷物質であるPVCを含んでおり、しかも、低温性に劣り、上記蒸散規制にも対応しきれないという問題がある。

【0004】

そこで、耐ガソリン透過性の向上を図るため、フッ素樹脂層を組合わせた多層構造の燃料ホースが提案されている。そして、例えば、フッ素樹脂をホース最内層の材料に用いた場合、その剛性によりシール性やホース組み付け性に不都合が生じ、燃料の漏出等が懸念されるものの、例えば、フッ素樹脂層の内周面に対し、NBRやフッ素ゴム(FKM)からなる最内層を形成しホースを作製すると、上記フッ素樹脂層による優れた耐ガソリン透過性〔ガソリン燃料およびガソールに対するバリア性〕と、NBRやFKMによるシール性等とを兼ね備えたものとすることができる(特許文献1参照)。

【0005】

【特許文献1】

特開平8-169085号公報

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、上記提案のホースであっても、その最内層がNBRからなる場合では、先述のようにサワーガソリンに対する物性低下が著しく、また、上記最内層がFKMからなる場合では、FKMとフッ素樹脂層との接着性が悪いことから接着剤による層間接着が必須であり、ホース成形が複雑化するとともに製造コストの増大が懸念され、しかも、低温性〔極寒地(-30℃程度)での使用時におけるホースのシール性〕にも劣っているため、これらの点で改善が求められていた。

【0007】

さらに、燃料用ホースには、燃料ポンプで発生した静電気をホース外部へ放電して逃がし、静電気による燃料(ガソリン等)への引火等の事故を防止することを目的として、導電性を付与することが極めて重要であるが、例えば上記のよう

に F K M により最内層を形成する場合、F K M 自体が本質的に電気抵抗が大きいことから、カーボンブラック等の導電剤の配合によっても十分な導電性を付与することが困難であり、また、十分な導電性付与のために導電剤の配合量を増加させると、最内層の機械的強度が低下し、シール性も悪化するおそれがあるため、このような導電剤の配合によらずとも優れた導電性を有し、かつシール性にも優れた最内層とすることが求められている。

【 0 0 0 8 】

本発明は、このような事情に鑑みなされたもので、耐ガソリン透過性、耐サワー性、耐アミン性、低温性等に優れ、しかも優れた導電性を有する燃料用ホースの提供をその目的とする。

【 0 0 0 9 】

【課題を解決するための手段】

上記目的を達成するために、本発明の燃料用ホースは、下記の (A) を用いて形成された最内層と、その外周に形成されたフッ素樹脂層との積層構造を有するという構成をとる。

(A) 分子骨格中にアクリロニトリルから誘導される骨格を有するアクリルゴム。

【 0 0 1 0 】

すなわち、本発明者らは、前記課題を解決すべく、燃料用ホースの最内層を中心に鋭意研究を重ねた。その過程で、N B R や F K M よりも低温性に優れ、さらに耐サワー性にも優れ、しかも導電性が良好であるといった性質を有する材料として、アクリルゴムに着目した。しかしながら、通常のアクリルゴムは、N B R や F K M よりも耐燃料油性に劣るため、燃料用ホースの最内層材料としては使用できないというのが技術常識であった。そこで、本発明者らは、低温性等のアクリルゴム由来の優れた特性を損なうことなく耐燃料油性を向上させるべく更に鋭意研究を重ねた結果、最内層材料を、分子骨格中にアクリロニトリルから誘導される骨格を有するアクリルゴムとし、アクリルゴムの分子骨格中に所定量のアクリロニトリルを取り込むことにより、極性が高まり、極性の低い燃料油とは相溶し難くなり、低温性や導電性等が良好なまま耐燃料油性が向上することが確認さ

れ、しかも、耐ガソリン透過性に優れるフッ素樹脂層との接着性も良好となり、場合によっては接着剤レスであっても十分な層間接着力を得ることも可能であることを突き止めた。これらのことから、上記特定のアクリルゴムを用いて形成された最内層と、その外周に積層形成されたフッ素樹脂層とを備えた燃料用ホースとすることにより、所期の目的が達成されることを見出し、本発明に到達した。

【0011】

【発明の実施の形態】

つぎに、本発明の実施の形態について説明する。

【0012】

本発明の燃料用ホースは、多層構造のホースであり、特殊なアクリルゴムを用いて形成された最内層と、その外周に形成されたフッ素樹脂層との積層構造を有することを最大の特徴とする。

【0013】

本発明の燃料用ホースの一例を、図1に示す。この燃料用ホースは、特殊なアクリルゴムを用いて形成された最内層1の外周に、フッ素樹脂層2、外皮ゴム層3が順次積層形成されて、三層構造をとっている。

【0014】

上記最内層1の形成材料である特殊なアクリルゴムは、先にも述べたように、分子骨格中にアクリロニトリルから誘導される骨格を有するアクリルゴムである。そして、このアクリルゴムは、アルコキシアルキルアクリレートと、およそ15～30重量%程度のアクリロニトリルと、必要量の架橋席モノマーとを共重合させて得られたアクリルゴムを、その基材とするものである。

【0015】

上記基材におけるアルコキシアルキルアクリレートとしては、特に限定されないが、低温性に優れている点で、メトキシエチルアクリレート(MEA)やエトキシエチルアクリレート(EEA)が好ましく、なかでも、MEAがより好ましい。上記アルコキシアルキルアクリレートは、1種もしくは2種以上併せて用いられる。なお、上記アルコキシアルキルアクリレートは、上記基材中に80～90重量%程度の割合で含まれる。また、上記基材における架橋席モノマーの種類

や、その配合割合も、特に限定されないが、アクリルゴムに通常用いられるエポキシ架橋席モノマーを上記基材中に1～5重量%程度配合すると、好ましい。さらに、上記基材中には、先のように共重合をさせるために、アミン加硫、イミダゾール加硫、パーオキサイド加硫等が可能である架橋剤が、適宜配合される。なお、上記基材中には、若干量であれば、他種類のアクリル酸エステルモノマーを併用してもよい。

【0016】

上記特殊なアクリルゴムのアクリロニトリル含有量は、15～30重量%の範囲となるよう設定するのが好ましい。すなわち、上記アクリロニトリル含有量が15重量%未満であると、耐燃料油性が悪くなるからであり、逆に、上記アクリロニトリル含有量が30重量%を超えると、低温性が悪くなるからである。なお、さらに、上記アクリロニトリル含有量が35重量%を超えると、結晶性が非常に高くなり、製造上の点においても問題を生ずるようになる。

【0017】

上記特殊なアクリルゴムは、導電性が良好であるため、場合によってはカーボンブラック等の導電剤を不含とすることも可能だが、通常、所望する電気抵抗を得るためにも、導電剤が適宜配合される。このように導電剤を配合する場合であっても、その配合量は、通常よりも減少させることが可能であることから、導電剤により最内層1の機械的強度等が低下されることなく、優れたシール性が得られ、かつ所望する電気抵抗を有するホースを得ることができる。

【0018】

上記最内層1の体積抵抗率は、 $10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下の範囲が好ましく、特に好ましくは $10^5 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下の範囲である。そして、上記導電剤の配合割合は、最内層1の体積抵抗率が上記の範囲になるよう配合され、通常、そのポリマーゴム100重量部（以下「部」と略す）に対し、10～80部の範囲であり、好ましくは20～70部の範囲である。

【0019】

また、上記特殊なアクリルゴムには、十分な低温性を確保するため、エーテル-エステル系、エーテル系、エステル系等の可塑剤が適宜添加されるが、この可

塑剤の配合量も、上記カーボンブラック配合量の減少に起因し、通常よりも減少させることが可能となる。なお、上記可塑剤の配合割合は、上記ポリマーゴム 100 部に対し、通常、0～30 部の範囲であり、好ましくは 5～20 部の範囲である。

【0020】

上記特殊なアクリルゴムには、上述のような導電剤や可塑剤以外にも、必要に応じ、加硫剤、加硫促進剤、老化防止剤等を適宜配合することができる。ここで、上記特殊なアクリルゴムに対し、1,8-ジアザビシクロ(5,4,0)ウンデセン-7 塩(以下「DBU 塩」という)を配合すると、フッ素樹脂層との接着性がより良好となり、接着剤レスであっても層間接着性に優れるようになるため、好ましい。なかでも、カルボン酸の DBU 塩あるいはフェノール樹脂の DBU 塩が、フッ素樹脂層との接着性の点で、より好適に用いられる。さらにシリカを配合することにより、未加硫時のフッ素樹脂との密着力が増し、より安定した接着性が得られるため、適宜加えても良い。

【0021】

上記 DBU 塩等の最内層 1 への配合割合は、前記ポリマーゴム 100 部に対し、好ましくは 0.5～10 部の範囲であり、より好ましくは 0.5～7 部の範囲である。すなわち、上記範囲内に設定することにより、上記最内層 1 の機械的強度等が劣ることなく、フッ素樹脂層との十分な層間接着力が得られるからである。すなわち、上記配合割合が 0.5 部未満であると、フッ素樹脂層との十分な接着性が得られないからである。逆に、上記配合割合が 10 部を超えると、上記最内層 1 の機械的強度が劣る傾向がみられるからである。

【0022】

上記最内層 1 の外周に形成されるフッ素樹脂層 2 の形成材料としては、特に限定されるものではなく、例えば、フッ化ビニリデンと 4-フッ化エチレンとの共重合体、フッ化ビニリデンと 6-フッ化プロピレンとの共重合体、フッ化ビニリデンと 4-フッ化エチレンと 6-フッ化プロピレンとの三元共重合体、フッ化ビニリデンと 6-フッ化プロピレンとの共重合体にフッ化ビニリデンをグラフトした重合体、ポリフッ化ビニリデン、エチレンと 4-フッ化エチレンとの共重合体

等があげられ、なかでも、柔軟性が良好という点で、フッ化ビニリデンと 4-フッ化エチレンとの共重合体、フッ化ビニリデンと 6-フッ化プロピレンとの共重合体、フッ化ビニリデンと 4-フッ化エチレンと 6-フッ化プロピレンとの三元共重合体、フッ化ビニリデンと 6-フッ化プロピレンとの共重合体にフッ化ビニリデンをグラフトした重合体等が特に好ましい。これらは、単独であるいは 2 種類以上併用することができる。

【0023】

上記フッ素樹脂層 2 の外周に形成される外皮ゴム層 3 は、ホースに耐摩耗性等の特性を付与するために適宜形成されるものであり、その形成材料としては、特に限定されるものではなく、例えば、ヒドリンゴム、クロロスルホン化ポリエチレンゴム、ニトリル・塩化ビニルゴムが使用される。

【0024】

そして、前記図 1 に示した本発明の燃料用ホースは、例えば、つぎのようにして製造することができる。

【0025】

すなわち、まず、前記最内層 1 用材料、フッ素樹脂層 2 用材料および外皮ゴム層 3 用材料を準備し、これらを各々混練機を用いて混練し、押出成形機を用いて、これら三層を同時に押出成形することにより、目的とする三層構造の燃料用ホースを得ることができる（図 1 参照）。このように各層を同時に押出成形することにより、各層の界面が接着剤レスで強固に接着し、積層一体化がなされるようになる。

【0026】

また、真空サイジング法等でストレート形状や、コルゲーターを用いて蛇腹構造のホースができる。

【0027】

なお、図 1 に示した燃料用ホースの製法は、上記のように各層を同時に押出成形して積層する製法に限定されるものではなく、例えば、まず、上記最内層 1 用材料を混練機を用いて混練し、押出成形機を用いて上記最内層 1 用材料からなる単層構造のホースを作製し、このホースの外周面に、フッ素樹脂層 2、外皮ゴム

層 3 を順次、押出成形機を用いて押出成形することにより、目的とする三層構造の燃料用ホースを作製してもよい。なお、上記燃料用ホースにおける各層の界面は、通常、接着剤レスで接着するが、場合によって接着剤を補助的に用いてもよい。

【0028】

このようにして得られる燃料用ホースにおいて、ホース内径は 4 ～ 50 mm の範囲が好ましく、特に好ましくは 4 ～ 45 mm の範囲であり、ホース外径は 6.1 ～ 63 mm の範囲が好ましく、特に好ましくは 6.2 ～ 53.6 mm の範囲である。また、最内層 1 の厚みは 0.5 ～ 3 mm の範囲が好ましく、特に好ましくは 0.5 ～ 2 mm の範囲であり、フッ素樹脂層 2 の厚みは 0.05 ～ 0.5 mm の範囲が好ましく、特に好ましくは 0.1 ～ 0.3 mm の範囲であり、外皮ゴム層 3 の厚みは 0.5 ～ 3 mm の範囲が好ましく、特に好ましくは 0.5 ～ 2 mm の範囲である。

【0029】

なお、図 1 では、上記のように三層構造ではあるが、本発明においては、特定材料からなる最内層と、その外周に形成されたフッ素樹脂層との積層構造が最大の特徴であるため、それ以外の層は任意であり、図 1 のように最外層の材料をゴム材に限定するものではない。また、例えば、図 1 におけるフッ素樹脂層 2 と外皮ゴム層 3 の層間に対し、中間ゴム層、ポリエステル系樹脂層、補強糸層、補強ワイヤー層等の層を一層以上介在させ、四層以上の多層構造の燃料用ホースとしてもよい。

【0030】

また、本発明の燃料用ホースは、自動車の燃料用ホースとして好適に用いられるが、これに限定されるものではなく、例えば、トラクターや耕運機等の燃料用ホース等にも用いることができる。

【0031】

つぎに、実施例について比較例と併せて説明する。

【0032】

【実施例 1】

〔最内層用材料の調製〕

分子骨格中にアクリロニトリルを含有するアクリルゴム（アクリロニトリル含有量 15 重量％） 100 部と、カーボンブラック（東海カーボン社製、シースト 116） 50 部と、DBU 塩（ダイソー社製、DA-500） 1 部と、加工助剤（花王社製、ルーナック S-30） 1 部と、可塑剤（旭電化工業社製、アデカサイザー RS-107） 10 部と、加硫剤（電気化学工業社製、CN-25） 2 部と、加硫促進助剤（大内新興化学工業社製、バルノック AB-S） 0.3 部とを、混練機を用いて混練し、最内層材料を調製した。

【0033】

〔中間層用材料〕

フッ素樹脂（ダイニオン社製、THV-500G）。

【0034】

〔最外層用材料〕

ヒドリングム（ダイソー社製、エピクロマー CG） 100 部と、加硫促進助剤（協和化学工業社製、協和マグ #150） 1.5 部と、カーボンブラック（東海カーボン社製、シースト SO） 50 部と、可塑剤（大八化学工業社製、DOP） 10 部と、老化防止剤（大内新興化学工業社製、ノクラック NBC） 1 部と、DBU 塩（ダイソー社製、DA-500） 1 部と、加硫剤（三新化学工業社製のサンセラ-22-C を 0.6 部と、ゼオン化成社製のレビタルマスター P-CH R-1100 を 1 部）とを、混練機を用いて混練し、最外層材料を調製した。

【0035】

〔ホースの作製〕

上記のようにして予め調製された各層の材料を準備し、ついで、これらの材料を、各々、混練機を用いて混練した後、押出成形機を用いて各層を同時に押出成形することにより、厚み 1 mm の最内層と、厚み 0.2 mm の中間層と、厚み 2 mm の最外層とを有する三層構造の燃料用ホース（内径 22 mm、外径 28.4 mm）を作製した。

【0036】

【実施例 2】

分子骨格中にアクリロニトリルを含有するアクリルゴム（アクリロニトリル含有量25重量%）100部と、カーボンブラック（東海カーボン社製、シースト116）50部と、DBU塩（ダイソー社製、DA-500）1部と、加工助剤（花王社製、ルーナックS-30）1部と、可塑剤（旭電化工業社製、アデカサイザーRS-107）10部と、加硫剤（電気化学工業社製、CN-25）2部と、加硫促進助剤（大内新興化学工業社製、バルノックAB-S）0.3部とを、混練機を用いて混練し、最内層材料を調製した。そして、これを実施例1の最内層材料に代えて用いたこと以外は、実施例1と同様にして、三層構造の燃料用ホースを作製した。

【0037】

【実施例3】

分子骨格中にアクリロニトリルを含有するアクリルゴム（アクリロニトリル含有量30重量%）100部と、カーボンブラック（東海カーボン社製、シースト116）50部と、DBU塩（ダイソー社製、DA-500）1部と、加工助剤（花王社製、ルーナックS-30）1部と、可塑剤（旭電化工業社製、アデカサイザーRS-107）10部と、加硫剤（電気化学工業社製、CN-25）2部と、加硫促進助剤（大内新興化学工業社製、バルノックAB-S）0.3部とを、混練機を用いて混練し、最内層材料を調製した。そして、これを実施例1の最内層材料に代えて用いたこと以外は、実施例1と同様にして、三層構造の燃料用ホースを作製した。

【0038】

【実施例4】

分子骨格中にアクリロニトリルを含有するアクリルゴム（アクリロニトリル含有量25重量%）100部と、カーボンブラック（東海カーボン社製、シースト116）50部と、DBU塩（ダイソー社製、DA-500）1部と、加工助剤（花王社製、ルーナックS-30）1部と、シリカ（塩野義製薬社製、カープレックス1120）20部と、可塑剤（旭電化工業社製、アデカサイザーRS-107）10部と、加硫剤（電気化学工業社製、CN-25）2部と、加硫促進助剤（大内新興化学工業社製、バルノックAB-S）0.3部とを、混練機を用い

て混練し、最内層材料を調製した。そして、これを実施例 1 の最内層材料に代えて用いたこと以外は、実施例 1 と同様にして、三層構造の燃料用ホースを作製した。

【0039】

【実施例 5】

分子骨格中にアクリロニトリルを含有するアクリルゴム（アクリロニトリル含有量 10 重量%）100 部と、カーボンブラック（東海カーボン社製、シースト 116）50 部と、DBU 塩（ダイソー社製、DA-500）1 部と、加工助剤（花王社製、ルーナック S-30）1 部と、可塑剤（旭電化工業社製、アデカサイザー RS-107）10 部と、加硫剤（電気化学工業社製、CN-25）2 部と、加硫促進助剤（大内新興化学工業社製、バルノック AB-S）0.3 部とを、混練機を用いて混練し、最内層材料を調製した。そして、これを実施例 1 の最内層材料に代えて用いたこと以外は、実施例 1 と同様にして、三層構造の燃料用ホースを作製した。

【0040】

【比較例 1】

アクリルゴム（アクリロニトリル不含、電気化学工業社製、デンカ ER-3400）100 部と、カーボンブラック（東海カーボン社製、シースト 116）50 部と、DBU 塩（ダイソー社製、DA-500）1 部と、加工助剤（花王社製、ルーナック S-30）1 部と、可塑剤（旭電化工業社製、アデカサイザー RS-107）10 部と、加硫剤（電気化学工業社製、CN-25）2 部と、加硫促進助剤（大内新興化学工業社製、バルノック AB-S）0.3 部とを、混練機を用いて混練し、最内層材料を調製した。そして、これを実施例 1 の最内層材料に代えて用いたこと以外は、実施例 1 と同様にして、三層構造の燃料用ホースを作製した。

【0041】

【比較例 2】

NBR（アクリロニトリル含有量 31 重量%、日本ゼオン社製、ニポール DN-202）100 部と、カーボンブラック（東海カーボン社製、シースト 116

） 30 部と、加工助剤（花王社製、ルーナック S-30） 1 部と、シリカ（塩野義製薬社製、カープレックス 1120） 20 部と、可塑剤（大八化学工業社製、DOP） 15 部と、老化防止剤（大内新興化学工業社製、ノクラック NBC） 1 部と、DBU 塩（ダイソー社製、DA-500） 1 部と、加硫促進剤（三井金属鉱業社製の酸化亜鉛 2 種） 5 部と、加硫剤（日本油脂社製、パークミル D-40） 5 部とを、混練機を用いて混練し、最内層材料を調製した。そして、これを実施例 1 の最内層材料に代えて用いたこと以外は、実施例 1 と同様にして、三層構造の燃料用ホースを作製した。

【0042】

【比較例 3】

NBR・PVC（アクリロニトリル含有量 24.5 重量%、JSR 社製、NV-72） 100 部と、カーボンブラック（東海カーボン社製、シースト 116） 30 部と、加工助剤（花王社製、ルーナック S-30） 1 部と、シリカ（塩野義製薬社製、カープレックス 1120） 20 部と、可塑剤（大八化学工業社製、DOP） 15 部と、老化防止剤（大内新興化学工業社製、ノクラック NBC） 1 部と、DBU 塩（ダイソー社製、DA-500） 1 部と、加硫促進剤（三井金属鉱業社製の酸化亜鉛 2 種） 5 部と、加硫剤（日本油脂社製、パークミル D-40） 5 部とを、混練機を用いて混練し、最内層材料を調製した。そして、これを実施例 1 の最内層材料に代えて用いたこと以外は、実施例 1 と同様にして、三層構造の燃料用ホースを作製した。

【0043】

【比較例 4】

FKM（住友スリーエム社製、フローレル FE5731Q） 100 部と、カーボンブラック（東海カーボン社製、シースト S） 15 部と、酸化マグネシウム（協和化学工業社製、協和マグ #150） 3 部と、水酸化カルシウム（近江化学社製、Ca1-Z） 6 部とを、混練機を用いて混練し、最内層材料を調製した。そして、これを実施例 1 の最内層材料に代えて用いたこと以外は、実施例 1 と同様にして、三層構造の燃料用ホースを作製した。

【0044】

このようにして得られた実施例品および比較例品の燃料用ホース（または、各ホースの最内層材料を 1 6 0 ℃×4 5 分間プレス加硫した厚み 2 mm の加硫シート）を用いて、下記の基準に従い、各特性の評価を行った。これらの結果を、後記の表 1 および表 2 に併せて示した。

【0 0 4 5】

〔最内層抵抗〕

J I S K 6 2 7 1 に準じて、加硫シートを用いて各最内層材料の体積抵抗率（ $\Omega \cdot \text{cm}$ ）を測定した。

【0 0 4 6】

〔引張強さ（TB）、伸び（EB）〕

各最内層材料の加硫シートについて、J I S 5 号ダンベルを打ち抜き、J I S K 6 2 5 1 に準じ、引張強さ（TB）および伸び（EB）を評価した。

【0 0 4 7】

〔層間接着性〕

各ホースを長手方向に半割して、長さ 1 0 0 mm に切り出した。そして、このホースの最内層と中間層との層間接着性を、引張試験機（J I S B 7 7 2 1）を用いて、毎分 5 0 mm の速度で引っ張り、層間の剥離状態を目視にて観察した。そして、最内層のゴムが中間層にとられ剥離したものを○、界面で剥離したものを×として、層間接着性の評価を行った。

【0 0 4 8】

〔耐サワー性〕

各ホースの最内層から切り出した試験片を、2. 5 重量%のラウロイルパーオキサイド（LPO）を含む F u e l C に、4 0 ℃×7 2 時間の条件で 2 サイクル浸漬した。その結果、試験片に硬化や軟化等の異常がみられなかったものを○、異常がみられたものを×として、耐サワー性の評価を行った。

【0 0 4 9】

〔耐燃料油性〕

各ホースの最内層から切り出した試験片を、F u e l C に 4 0 ℃×4 8 時間浸漬し、その体積変化率（%）を測定した。その結果、上記体積変化率が 2 5 %

未満であったものを○、25%以上30%未満であったものを△、30%以上であったものを×として耐燃料油性の評価を行った。

【0050】

〔耐アミン性〕

Fuel Cに0.005mol/Lのドデカメチレンジアミンを混合してなる模擬変性ガソリンを調製した。そして、各ホースの最内層から切り出した試験片を、上記模擬変性ガソリンに80℃×72時間浸漬した。その結果、試験片に硬化や軟化等の異常がみられなかったものを○、異常がみられたものを×として耐アミン性の評価を行った。

【0051】

〔低温性〕

各最内層材料の加硫シートについて、JIS K6261に規定する低温衝撃脆化試験によって、低温脆化温度（℃）を測定した。そして、低温脆化温度が-25℃未満を示したものを○、-25℃以上を示したものを×として、低温性の評価を行った。

【0052】

【表 1】

	実 施 例				
	1	2	3	4	5
最内層抵抗 ($\Omega \cdot \text{cm}$)	6×10^3	4×10^3	3×10^3	5×10^4	7×10^3
T B (MPa)	10.3	10.8	11.1	10.3	10.2
E B (%)	390	390	380	340	400
層間接着性	○	○	○	○	○
耐サワー性	○	○	○	○	○
耐燃料油性	○	○	○	○	△
耐アミン性	○	○	○	○	○
低温性	○	○	○	○	○

【0053】

【表 2】

	比 較 例			
	1	2	3	4
最内層抵抗 ($\Omega \cdot \text{cm}$)	7×10^2	6×10^8	4×10^9	2×10^{11}
T B (MPa)	10.0	12.2	13.7	12.5
E B (%)	410	500	400	350
層間接着性	○	○	○	×
耐サワー性	○	×	×	○
耐燃料油性	×	○	○	○
耐アミン性	○	○	○	×
低温性	○	○	×	×

【0054】

上記結果から、実施例品はいずれも、導電性に優れ、層間も強固に接着されており、さらに、耐サワー性、耐燃料油性、耐アミン性および低温性にも優れていることがわかる。これに対して、比較例 1 品は、その最内層のポリマーゴムがアクリロニトリル不含の通常のアクリルゴムであるため、耐燃料油性に劣ることがわかる。また、比較例 2 品は、その最内層ポリマーゴムが N B R であるため、耐サワー性および導電性に劣ることがわかる。さらに、比較例 3 品は、その最内層のポリマーゴムに N B R ・ P V C を用いているため、実施例品と比べ、耐サワー性、低温性および導電性に劣ることがわかる。そして、比較例 4 品は、その最内層のポリマーゴムに F K M を用いているため、耐アミン性、低温性、導電性および層間接着性に劣ることがわかる。

【 0 0 5 5 】

【発明の効果】

以上のように、本発明の燃料用ホースは、分子骨格中にアクリロニトリルから誘導される骨格を有するアクリルゴムにより形成された最内層と、その外周に形成されたフッ素樹脂層との積層構造を備えている。したがって、最内層であるゴム層と、フッ素樹脂層との接着性が良好で、さらに、耐ガソリン透過性、耐サワー性、耐アミン性、低温性および導電性にも優れているため、特に、自動車用燃料配管用ホースとして優れた機能を発揮することができる。しかも、その優れた導電性により、最内層材料へのカーボンブラック等の配合を不要化あるいは減少化させることが可能となることから、シール性も良好であり、燃料の漏出等を効果的に防ぐことができる。さらに、上記最内層への可塑剤の配合も不要化あるいは減少化させることができるため、ブリード性が向上する。

【 0 0 5 6 】

特に、上記最内層材料である特定のアクリルゴムのアクリロニトリル含有量を特定の範囲に設定すると、低温性、耐サワー性、耐燃料油性等の特性が、より効果的に得られるようになる。

【 0 0 5 7 】

また、上記特定のアクリルゴム中に、1．8－ジアザビシクロ（5．4．0）ウンデセン－7 塩を含有すると、フッ素樹脂層との接着性がより良好となり、接

着剤レスであっても層間接着性に優れるようになる。さらに、シリカを含有すると、未加硫時のフッ素樹脂層との密着力が増し、より安定した接着性が得られる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

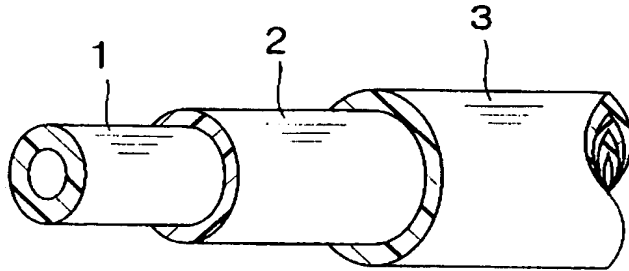
本発明の燃料用ホースの一例を示す構成図である。

【符号の説明】

- 1 最内層
- 2 フッ素樹脂層
- 3 外皮ゴム層

【書類名】 図面

【図 1】



- 1 : 最内層
- 2 : フッ素樹脂層
- 3 : 外皮ゴム層

【書類名】 要約書**【要約】**

【課題】 耐ガソリン透過性、耐サワー性、耐アミン性、低温性等に優れ、しかも優れた導電性を有する燃料用ホースを提供する。

【解決手段】 下記の（A）を用いて形成された最内層 1 と、その外周に形成されたフッ素樹脂層 2 との積層構造を有する燃料用ホースとする。

（A）分子骨格中にアクリロニトリルから誘導される骨格を有するアクリルゴム。

【選択図】 図 1

特願 2 0 0 2 - 3 1 3 1 5 9

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 2 1 9 6 0 2]

1. 変更年月日

1 9 9 9 年 1 1 月 1 5 日

[変更理由]

住所変更

住 所

愛知県小牧市東三丁目 1 番地

氏 名

東海ゴム工業株式会社